

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. September 2002 (12.09.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/070448 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 47/21**,
45/74, C11B 9/00, A61K 7/46

[NL/NL]; Kapitein-Best-Weg 7, NL-05916 LE Venlo
(NL). **SCHNEIDER, Markus** [DE/DE]; Zum Holzen-
berg 9, 47279 Duisburg (DE). **BUNN, Ralph** [DE/DE];
Leidenerstrasse 171, 47389 Krefeld (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/01990

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. Februar 2002 (26.02.2002)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): IL, JP, SG, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Erklärung gemäß Regel 4.17:

(30) Angaben zur Priorität:
101 10 857.5 7. März 2001 (07.03.2001) DE

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für die folgenden Bestimmungsstaaten IL, JP, SG, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG** [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

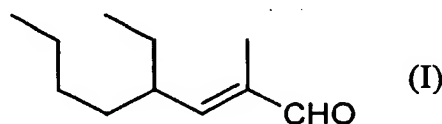
(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MARKERT, Thomas** [DE/DE]; Lottenstrasse 55, 40789 Monheim (DE). **NE-MITZ, Ralph** [DE/DE]; Höningstrasse 8, 41363 Jüchen (DE). **SPEITKAMP, Marc** [DE/DE]; Lützowstrasse 23 a, 40476 Düsseldorf (DE). **PIERIK, Theo, Ten**

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: 2-METHYL-4-ETHYL-2-OCTENE-1-ALDEHYDE

(54) Bezeichnung: 2-METHYL-4-ETHYL-2-OCTEN-1-ALDEHYD



(57) Abstract: The invention relates to 2-methyl-4-ethyl-2-octene-1-aldehyde of formula (I), which is characterized by interesting and original odor characteristics which diffuse extremely well. The inventive substance is suitable for use as fragrance, for example in cosmetic preparations, technical products or in alcoholic perfumery.

(57) Zusammenfassung: 2-Methyl-4-ethyl-2-octen-1-aldehyd der Struktur (I) zeichnet sich durch eine interessante und originelle

Duftcharakteristik mit grosser Ausstrahlung aus und eignet sich zur Verwendung als Riechstoff, zum Beispiel in kosmetischen Präparaten, technischen Produkten oder der alkoholischen Parfümerie.

WO 02/070448 A1

"2-Methyl-4-ethyl-2-octen-1-aldehyd"

Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft 2-Methyl-4-ethyl-2-octen-1-aldehyd, ein Verfahren zu dessen Herstellung sowie dessen Verwendung als Riechstoff.

Stand der Technik

Viele natürliche Riechstoffe stehen, gemessen am Bedarf, in völlig unzureichender Menge zur Verfügung. Beispielsweise sind zur Gewinnung von 1 kg Rosenöl 5000 kg Rosenblüten notwendig. Die Folgen sind eine sehr stark limitierte Weltjahresproduktion sowie ein hoher Preis. Es ist daher klar, dass die Riechstoffindustrie einen ständigen Bedarf an neuen Riechstoffen mit interessanten Duftnoten hat. Einerseits kann dadurch die Palette der natürlich verfügbaren Riechstoffe ergänzt werden, andererseits ist es dadurch möglich, die notwendigen Anpassungen an wechselnde modische Geschmacksrichtungen vornehmen zu können. Darüber hinaus wird es auf diese Weise möglich, den ständig steigenden Bedarf an Geruchsverbesserern für Produkte des täglichen Bedarfs wie Kosmetika und Reinigungsmittel decken zu können.

Im Übrigen besteht generell ein ständiger Bedarf an synthetischen Riechstoffen, die sich günstig und mit gleichbleibend hoher Qualität herstellen lassen und die originale olfaktorische Eigenschaften haben. Insbesondere sollen sie angenehme, möglichst naturnahe und qualitativ neuartige Geruchsprofile von ausreichender Intensität besitzen und in der Lage sein, den Duft von kosmetischen und Verbrauchsgütern vorteilhaft zu beeinflussen. Mit anderen Worten: es besteht ein ständiger Bedarf an

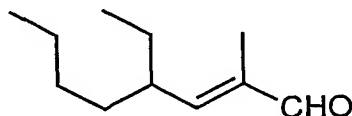
Verbindungen, die charakteristische neue Geruchsprofile bei gleichzeitig hoher Haftfestigkeit, Geruchsintensität und Strahlkraft aufweisen.

DE-A-26 13 996 offenbart Umsetzungsprodukte von Butanal mit anderen Aldehyden, wobei ungesättigte Kondensationsprodukte entstehen. Die Umsetzung geschieht mit Alkalihydroxid in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators.

Beschreibung der Erfindung

Es wurde gefunden, dass die Verbindung der allgemeinen Formel (I) die oben genannten Forderungen in jeder Hinsicht ausgezeichnet erfüllt und in vorteilhafter Weise als Riechstoff mit parfümistisch wertvollen Geruchsnoten mit guter Haftfestigkeit eingesetzt werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist zunächst 2-Methyl-4-ethyl-2-octen-1-aldehyd der Struktur (I):



(I)

Wie aus der Formel (I) hervorgeht, ist die C=C-Doppelbindung bezüglich des langen Alkylrestes und der Aldehydgruppe trans-konfiguriert.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung die Verwendung von 2-Methyl-4-ethyl-2-octen-1-aldehyd (I) als Riechstoff.

Die erfindungsgemäße Verbindung (I) zeichnet sich durch eine Geruchscharakteristik aus, in der Iris- und Costus-Noten dominieren. Sie weist eine ausgezeichnete Stabilität in Rezepturen der Kosmetik und Gebrauchsparfümerie auf.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der Verbindung (I) durch Umsetzung von 2-Ethylhexanal mit Propionaldehyd in Gegenwart von ein oder mehreren stickstoffhaltigen organischen Verbindungen als Katalysatoren in einem organischen Lösungsmittel.

Vorzugsweise setzt man als Katalysatoren solche stickstoffhaltigen organischen Verbindungen ein, die mindestens ein positiv geladenes N-Atom pro Molekül enthalten, beispielsweise Benzyltrimethylammoniumhydroxid. Als Katalysatoren eignen sich auch Stickstoff-haltigen Basen wie 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en und ähnliche dem Fachmann einschlägig bekannte Verbindungen. Vorzugsweise wird die Umsetzung in Abwesenheit von Alkalimetallhydroxiden durchgeführt.

Unter „organischem Lösungsmittel“ sind auch Gemische organischer Lösungsmittel zu verstehen. Geeignete Lösungsmittel sind etwa Toluol, Xylol, Cyclohexan, Methylcyclohexan und dergleichen.

Die Reaktionstemperatur wird vorzugsweise im Bereich von 20 bis 200 °C eingestellt. Besonders bevorzugt ist der Bereich von 50 bis 150 °C.

In Parfüm-Kompositionen verstärkt die Verbindung (I) in idealer Weise die Harmonie und die Ausstrahlung sowie die Natürlichkeit und auch die Haftung, wobei die Dosierung unter Berücksichtigung der übrigen Bestandteile der Komposition auf die jeweils angestrebte Duftnote abgestimmt wird.

Dass die Verbindung (I) die oben genannten Duftnoten aufweist, war nicht vorhersehbar und ist damit eine weitere Bestätigung für die allgemeine Erfahrung, dass die olfaktorischen Eigenschaften bekannter Riechstoffe keine zwingenden Rückschlüs-

se auf die Eigenschaften strukturverwandter Verbindungen zulassen, weil weder der Mechanismus der Duftwahrnehmung noch der Einfluss der chemischen Struktur auf die Duftwahrnehmung hinreichend erforscht sind und somit also normalerweise nicht vorhergesehen werden kann, ob ein geänderter Aufbau bekannter Riechstoffe überhaupt zur Änderung der olfaktorischen Eigenschaften führt und ob diese Änderungen vom Fachmann positiv oder negativ beurteilt werden.

Die Verbindung der Formel (I) eignet sich aufgrund ihres Geruchsprofils insbesondere auch zur Modifizierung und Verstärkung bekannter Kompositionen. Hervorgehoben werden soll insbesondere ihre außerordentliche Geruchsstärke, die ganz allgemein zur Veredelung der Komposition beiträgt.

Die Verbindung der Formel (I) läßt sich mit zahlreichen bekannten Riechstoff-ingredienten, beispielsweise anderen Riechstoffen natürlichen, synthetischen oder partial-synthetischen Ursprungs, ätherischen Ölen und Pflanzenextrakten kombinieren. Die Palette der natürlichen Riechstoffe kann dabei sowohl leicht-, als auch mittel- und schwerflüchtige Komponenten umfassen. Die Palette der synthetischen Riechstoffe kann Vertreter aus praktisch allen Stoffklassen umfassen.

Beispiele für geeignete Substanzen, mit denen die Verbindung (I) kombiniert werden kann sind insbesondere:

- (a) Naturprodukte wie Baummoos-Absolue, Basilikumöl, Agrumenöle wie Bergamotteöl, Mandarinenöl, usw., Mastix-Absolue, Myrtenöl, Palmarosaöl, Patchouliöl, Petitgrainöl, Wermutöl, Myrrheöl, Olibanumöl, Cedernholzöl, Sandelholzöl, ostindisch, Guajakholzöl, Cabreuva,
- (b) Alkohole wie Farnesol, Geraniol, Citronellol, Linalool, Nerol, Phenylethylalkohol, Rhodinol, Zimtalkohol, Sandalore [3-Methyl-5-(2.2.3-

trimethylcyclopent-3-en-1-yl)pentan-2-ol], Sandela [3-Isocamphyl-(5)-cyclohexanol], Muguetanol,

- (c) Aldehyde wie Citral, Helional^R, alpha-Hexylzimaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial^R [p-tert.-Butyl- α -methyldihydrozimaldehyd], Methylnonylacetaldehyd,
- (d) Ketone wie Allylionon, α -Ionon, β -Ionon, Isoraldein, Methylionon, Nootkaton, Calone, α -, β - und γ -Irone, Damascone,
- (e) Ester wie Allylphenoxyacetat, Benzylsalicylat, Cinnamylpropionat, Citronellylacetat, Decylacetat, Dimethylbenzylcarbonylacetat, Ethylacetoacetat, Hexenylisobutyrat, Linalylacetat, Methyldihydrojasmonat, Vetiverylacetat, Cyclohexylsalicylat, Isobornylisobutyrat, Evernyl,
- (f) Lactone wie gamma-Undecalacton, 1-Oxaspiro[4.4]nonan-2-on, Cyclopentadecanolid, Ethylenbrassylat,
- g) Ether wie Herbavert, Ambroxan,

sowie verschiedene weitere in der Parfümerie oft benutzte Komponenten wie Moschus- und Sandelholz-Riechstoffe, Indol, p-Menthan-8-thiol-3-on, Methyleugenol und Methylantranilat.

Bemerkenswert ist ferner die Art und Weise, wie die Verbindung (I) die Geruchsnoten einer breiten Palette bekannter Kompositionen abrundet und harmonisiert, ohne jedoch in unangenehmer Weise zu dominieren.

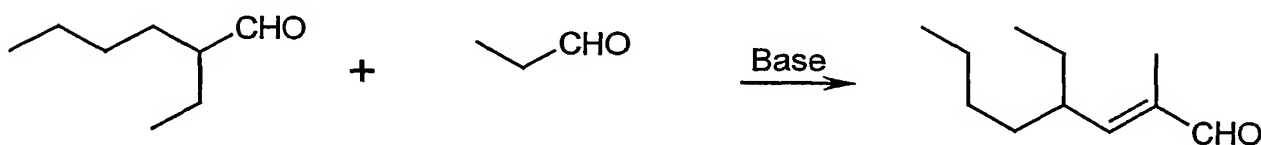
Die einsetzbaren Anteile der erfindungsgemäßen Verbindung (I) in Riechstoffkompositionen bewegen sich von etwa 1-70 Gew. %, bezogen auf die gesamte Mischung. Verbindung (I) sowie Kompositionen enthaltend (I) können sowohl zur Parfümierung kosmetischer Präparate wie Lotionen, Cremes, Shampoos, Seifen, Salben, Pudern, Aerosolen, Zahnpasten, Mundwässern, Deodorantien als auch in der alkoholischen Parfümerie (z.B. Eau de Cologne, Eau de Toilette, Extraits) verwenden

det werden. Ebenso besteht eine Einsatzmöglichkeit zur Parfümierung technischer Produkte wie Wasch- und Reinigungsmittel, Weichspüler und Textilbehandlungsmittel. Zur Parfümierung dieser verschiedenen Produkte werden diesen die Kompositionen in einer olfaktorisch wirksamen Menge, insbesondere in einer Konzentration von 0,01 – 2 Gew. % - bezogen auf das gesamte Produkt – zugesetzt. Diese Werte sind jedoch keine beschränkenden Grenzwerte, da der erfahrene Parfümeur auch mit noch geringeren Konzentrationen noch Effekte erzielen oder mit noch höheren Dosierungen neuartige Komplexe aufbauen kann.

Beispiele

Die folgenden Beispiele 1 und 2 zeigen die Herstellung von 2-Methyl-4-ethyl-2-octen-1-al (I) auf zwei verschiedenen Wegen. Beispiel 1 demonstriert das erfindungsgemäße Verfahren, Beispiel 2 dagegen ein aus DE-A-26 13 996 bekanntes Verfahren. Es zeigt sich, daß nach dem Verfahren gemäß Beispiel 2 die Verbindung (I) in erheblich geringerer Ausbeute erhalten wird als nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gemäß Beispiel 1.

Beispiel 1



Ansatz:

- 1) 256,6 g (2 mol) 2-Ethylhexanal
- 2) 124,9 g (0,3mol) Benzyltrimethylammoniumhydroxid (40%ige Lösung in Methanol)
- 3) 400 ml Toluol
- 4) 232,0 g Propionaldehyd

Apparatur: 2 L Rührapparatur, Tropftrichter, Rückflußkühler, Pt 100

Ausführung: Die Komponenten 1), 2) und 3) wurden nacheinander unter Stickstoff und Rühren in den Reaktionskolben eingewogen und auf 83°C Rückflußtemperatur erhitzt. Die Komponente 4 wurde in 1,46 Stunden über den Tropftrichter kontinuierlich zugetropft. Anschließend wurde noch 2,5 Stunden bei Rückflußtemperatur

geführt. Die Umsatzkontrolle ergab einen Produktgehalt von 62,5% neben 5,6% Edukt.

Aufarbeitung: Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser und Ammoniumchloridlösung neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt.

393,9 g Rohprodukt wurden an einer 20 cm Vigreuxkolonne destilliert. 172,1 g Hauptlauf wurden bei Siedetemperaturen von 63-67°C/0,05mbar und mit einer gaschromatographisch bestimmten Reinheit von 95,8% erhalten.

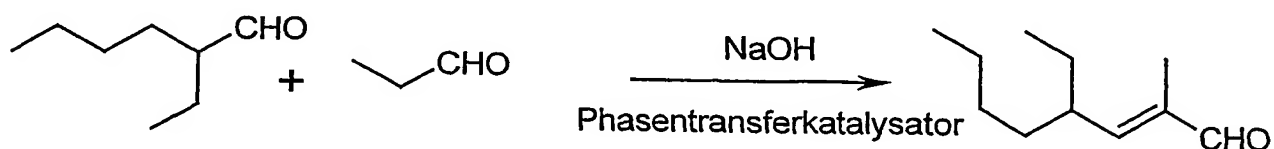
Ausbeute: 48,3 % der Theorie.

Analytik: Das IR-Spektrum (Film zwischen NaCl) zeigte charakteristische Schwingungsbanden bei 1641, 1690 (C=O) und 2708 cm^{-1} .

Das ^1H -NMR (400 MHz, in CDCl_3) zeigte Signale für 2 Methylgruppen (2 überlagerte Triplets) bei 0,9 ppm, und die Methylgruppe an der Doppelbindung als Singulett bei 1,75 ppm. Die 4 CH_2 -Gruppen ergaben 2 Signalgruppen, eine bei 1,25 ppm entspricht 6 Protonen, die andere bei 1,55 ppm entspricht 2 Protonen (breite Multipletts). Das Proton an C-4 erschien als 2 überlagerte Quintetts bei 2,5 ppm. Das olefinische Proton ergab ein Dublett bei 6,2 ppm und das Aldehydproton erschien als Singulett bei 9,4 ppm.

Geruchscharakteristik: Im Angeruch nach Iris, Costus; im Nachgeruch (nach 24 Std. am Riechstreifen) balsamisch, Myrrhe resin, Frauenhaar-Note.

Beispiel 2

Ansatz:

- 1) 256,6 g (2 mol) 2-Ethylhexanal
- 2) 253,1 g (14,1 mol) entmineralisiertes Wasser
- 3) 28,1 g (0,7 mol) Natriumhydroxid
- 4) 18,9 g (47 mmol) Tricaprylmethylammoniumchlorid
- 5) 400 ml Toluol
- 6) 232,0 g (4,0 mol) Propionaldehyd

Apparatur: 2 L Rührapparat, Tropftrichter, Rückflußkühler, Pt 100

Ausführung: Die Komponenten 1), 2), 3), 4) und 5) wurden nacheinander unter Rühren in den Reaktionskolben eingewogen und auf 91°C Rückflußtemperatur erwärmt. Die Komponente 6) wurde in 3,30 Stunden über den Tropftrichter kontinuierlich zugetropft. Anschließend wurde noch 3 Stunden bei Rückflußtemperatur gerührt. Die Umsatzkontrolle ergab einen Produktgehalt von 24,1 % neben 32,9 % Edukt. Anschließend wurden die Komponenten 2) und 3) in der gleichen Menge noch einmal dazugegeben und weitere 4 Std. bei 90 °C am Rückfluß erhitzt, im Gemisch lagen dann 34 % Produkt neben 26,7 % 2-Ethylhexanal vor.

Aufarbeitung: Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser und Ammoniumchloridlösung neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt.

397,6 g Rohprodukt wurden an einer 20 cm Vigreuxkolonne destilliert. 92,9 g Hauptlauf wurden bei Siedetemperaturen von 63-67°C/0,05mbar und mit einer gaschromatographisch bestimmten Reinheit von 93,8% erhalten.

Ausbeute: 27,65 % der Theorie

Anwendungsbeispiele

Rezeptur A: Herren EdT: Parfümöl

Gew.-Teile Komponente

0.3	Liffarome
0.3	Ethylmaltol (Veltol plus)
0.5	Geranylacetat
0.5	Evernyl
1.0	Hexenol (beta gamma)
1.0	Norlimbanol
1.5	Cyclogalbanat
2.0	Spearmintöl Nat. F.W.
3.0	Allylamylglycolat

3.0	Beifussoel
5.0	Orangenoel suess ital.
10.0	Citronenoel Messina
10.0	Patchouly 83-2970
15.0	Lavandin grosso
25.0	Dihydromyrcenol
25.0	Isoraldein 70
30.0	Cumarin
47.0	Vanillin
60.0	Linalool
5.0	Galaxolide 50 DEP
87.0	Linalylacetat
100.0	Fixolide NP
140.0	Hedione
299.9	Iso E super
5.0	Cyclovertal 1% in DPG
5.0	Cyclohexylsalicylat
7.0	Ambroxan

10.0	Troenan
20.0	Herbavert
20.0	Sandelice
1.0	2-Methyl-4-ethyl-2-octen-1-al (hergestellt nach Beispiel 1) als 1%-ige Lösung in Dipropylenglykol

Parfümistische Bewertung: Die Anwesenheit von 2-Methyl-4-ethyl-2-octen-1-al (I) bewirkte in der o.g. Rezeptur eine bessere Einbindung der Vanillin und Zitronen-creme-Note in die Gesamtkomposition, die sehr stark an überhitzte und überfüllte Badestrände erinnert.

Rezeptur B: Zitronen-Base

Gew.-Teile Komponente

0.2	Aldehyd C 7
2.0	Aldehyd C 12
5.0	Aldehyd C 9
4.0	Verotyl
7.0	Geraniol rein
10.0	Aldehyd C 8
10.0	Aldehyd C 10
10.0	Linalool

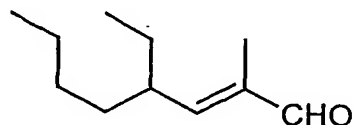
10.0	Hedione
20.0	Terpinylacetat rein
20.0	Citronellylacetat
30.0	Terpineol
40.0	Citronellal
50.0	Geranylacetat
164.0	Orangenoel suess
183.3	Citronenoel Messina
350.0	Citral AR
2.0	Cyclovertal
5.0	Peranat
10.0	Herbavert
12.0	Aldehyd 11-11
25.0	Melusat
30.0	Cyclohexylsalicylat
0.5	2-Methyl-4-ethyl-2-octen-1-al (hergestellt nach Beispiel 1)

Parfümistische Bewertung: Der Einsatz von 2-Methyl-4-ethyl-2-octen-1-al (I) bewirkte in der Komposition das natürliche Aroma einer frisch aufgeschnittenen, saftigen und sauren Zitrone. Eine Vergleichskomposition, die wie Rezeptur B aufge-

baut war, jedoch die erfindungsgemäße Komponente (I) nicht enthielt, zerfiel dagegen geruchlich in einzelne Komponenten, die an das bittere Aroma zerbissener Zitronenkerne, an Fett, Leder und Walnuß erinnerte.

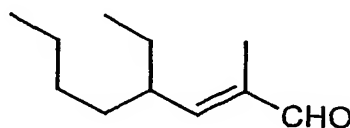
Patentansprüche

1. 2-Methyl-4-ethyl-2-octen-1-aldehyd der Struktur (I)



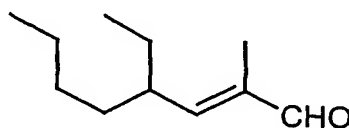
(I)

2. Verfahren zur Herstellung von 2-Methyl-4-ethyl-2-octen-1-aldehyd der Struktur (I)



wobei man 2-Ethylhexanal mit Propionaldehyd in Gegenwart von ein oder mehreren stickstoffhaltigen organischen Verbindungen als Katalysatoren in einem organischen Lösungsmittel umsetzt.

3. Verwendung von 2-Methyl-4-ethyl-2-octen-1-aldehyd der Struktur (I)



(I)

als Riechstoff.

4. Riechstoff-Kompositionen mit einem Gehalt an 2-Methyl-4-ethyl-2-octen-1-aldehyd (I) gemäß Anspruch 1, wobei (I) in den Kompositionen in einer Menge von 1 bis 70 Gew.-% - bezogen auf die gesamte Komposition - enthalten ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/01990

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C47/21 C07C45/74 C11B9/00 A61K7/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C11B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DASHUNIN, V. M. ET AL: "Some derivatives of 2-ethylhexanol" TR. VSES. NAUCHNO-ISSLED. INST. SINT. NAT. DUSHISTYKH VESHCHESTV (1965), NO. 7, 21-5 FROM: REF. ZH., KHIM. 1966, PT. I, ABSTR. NO. 19ZH92 XP008003132 page 21; figure III	1,2
Y	GB 1 547 856 A (GRACE W R & CO) 27 June 1979 (1979-06-27) claims 1,9,10	1-4
Y	CH 547 250 A (GIVAUDAN & CIE SA) 29 March 1974 (1974-03-29) - examples 1,8	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 May 2002

Date of mailing of the international search report

27/05/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bonnevalle, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 information on patent family members

Int'l Application No
PCT/EP 02/01990

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1547856	A	27-06-1979	DE 2613996 A1	28-10-1976
			FR 2324603 A1	15-04-1977
			FR 2316213 A1	28-01-1977
			GB 1547857 A	27-06-1979
			JP 51127012 A	05-11-1976
<hr/>				
CH 547250	A	29-03-1974	NONE	
<hr/>				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Ir. onales Aktenzeichen

PCI/EP 02/01990

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C47/21 C07C45/74 C11B9/00 A61K7/46

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C C11B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DASHUNIN, V. M. ET AL: "Some derivatives of 2-ethylhexanol" TR. VSES. NAUCHNO-ISSLED. INST. SINT. NAT. DUSHISTYKH VESHCHESTV (1965), NO. 7, 21-5 FROM: REF. ZH., KHIM. 1966, PT. I, ABSTR. NO. 19ZH92 XP008003132 Seite 21; Abbildung III	1,2
Y	GB 1 547 856 A (GRACE W R & CO) 27. Juni 1979 (1979-06-27) Ansprüche 1,9,10	1-4
Y	CH 547 250 A (GIVAUDAN & CIE SA) 29. März 1974 (1974-03-29) Beispiele 1,8	1-4

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Mai 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

27/05/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Bonnevalle, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung

die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/01990

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1547856	A	27-06-1979	DE 2613996 A1 28-10-1976
			FR 2324603 A1 15-04-1977
			FR 2316213 A1 28-01-1977
			GB 1547857 A 27-06-1979
			JP 51127012 A 05-11-1976
CH 547250	A	29-03-1974	KEINE

THIS PAGE BLANK (USPTO)